

X線磁気円二色性測定によるエピタキシャル Mn<sub>4</sub>N 超薄膜の磁気構造評価安田智裕<sup>1</sup>, 雨宮健太<sup>2</sup>, 末益崇<sup>3</sup><sup>1</sup>筑波大学大学院 応用理工学学位プログラム, <sup>2</sup>高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所, <sup>3</sup>筑波大学 数理物質系Evaluation of magnetic structures of ultrathin Mn<sub>4</sub>N epitaxial films using X-ray magnetic circular dichroism measurementsTomohiro YASUDA<sup>1</sup>, Kenta AMEMIYA<sup>2</sup>, Takashi SUEMASU<sup>3</sup><sup>1</sup>Degree Programs in Pure and Applied Sciences, Graduate School of Science and Technology, University of Tsukuba<sup>2</sup>Institute of Materials Structure Science, High Energy Accelerator Research Organization (KEK)<sup>3</sup>Department of Applied Physics, Institute of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba

## Abstract

垂直磁気異方性や小さな磁化を有する Mn<sub>4</sub>N 薄膜は電流駆動磁壁移動に適した材料であるが、スピン軌道トルク (SOT) による磁壁移動は実現されていない。そこで、本研究では SOT の利用に必要となる Mn<sub>4</sub>N 超薄膜の作製に取り組み、エピタキシャル成長を実証した。また、室温における膜厚に依存した Mn<sub>4</sub>N の異常ホール抵抗率の符号反転を確認した。さらに X 線磁気円二色性測定により、4.2 nm の Mn<sub>4</sub>N 超薄膜は 20 nm 以上のフェリ磁性 Mn<sub>4</sub>N とは異なる磁気構造を有することを示唆する結果が得られた。

## 1. はじめに

スピントロニクス分野では、電流を用いた磁化の制御について盛んに研究が行われてきた。その一つとして、不揮発性メモリ [1,2] やロジックデバイス [3-6] への応用が期待される電流駆動磁壁移動技術 [7,8] がある。電流駆動磁壁移動の原理は、磁性体中のスピン偏極電子を利用するスピン移行トルク (STT) [7] と、磁性膜の隣接層の界面から注入されるスピンを利用するスピン軌道トルク (SOT) [8] に大別される。一般的に SOT の方が移動効率は良く高速な磁壁移動が達成されているが、その原理上磁性層の厚さを 6 nm 未満にする必要がある [8,9]。また、効率的な電流駆動磁壁移動を達成するには、材料に小さな磁化や垂直磁気異方性といった特性が求められる。そのため、これらの特性を併せ持つ希土類と遷移金属の合金や Mn をベースとしたフェリ磁性材料が注目されてきた [9]。

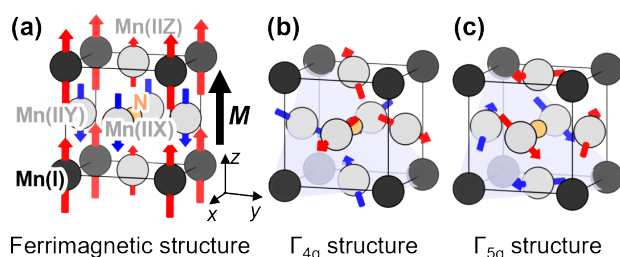
我々の研究で注目している逆ペロブスカイト構造の Mn<sub>4</sub>N 薄膜 [10-13] もまた電流駆動磁壁移動の有力な候補

材料である。Mn<sub>4</sub>N 薄膜は Fig. 1(a) に示すようなフェリ磁性構造を有すると考えられている [14] が、バルクの測定で Fig.1 (b) および 1 (c) に示すようなノンコリニア成分が存在することが報告されている [15]。膜厚 10 nm 以上の Mn<sub>4</sub>N 薄膜は、高効率な磁壁移動の必要条件である小さな磁化 (飽和磁化  $M_s \sim 100 \text{ kA m}^{-1}$ ) や垂直磁気異方性 (磁気異方性エネルギー  $K_u \sim 0.1 \text{ MJ m}^{-3}$ ) を有する [10]。Mn<sub>4</sub>N 細線における STT のみを用いた磁壁移動実験では、室温で他材料の SOT の記録に匹敵する高速かつ高効率な磁壁移動 (最高速度  $900 \text{ m s}^{-1}$ ) が達成された [16]。しかし、駆動に必要な電流密度 ( $3 \times 10^{11} \text{ A m}^{-2}$ ) が大きい [14] ため、応用に向けてさらなる効率化が必要となる。そこで、我々は Mn<sub>4</sub>N における SOT の利用を検討している。SOT の利用には磁性膜を薄くする必要がある [8] ため、本研究では Mn<sub>4</sub>N 薄膜における SOT による磁壁移動の実現に向けた研究の第一歩として、Mn<sub>4</sub>N 超薄膜の作製とその特性の評価を行った。

## 2. 実験手法

## 2-1. 試料作製方法

本研究では Mn<sub>4</sub>N との格子ミスマッチが -0.1 % 程度の SrTiO<sub>3</sub>(001) 基板を使用した。結晶成長前に基板は有機溶媒につけて超音波洗浄し、Buffered HF (HF: 5 wt%, NH<sub>4</sub>F: 36 wt%) を用いて表面をエッチングした [17]。Mn<sub>4</sub>N 膜は Mn 分子線および N 高周波プラズマの同時供給による分子線エピタキシー法で成膜した。このとき、基板温度は 450°C、プラズマ投入電力は 132 W、チャンバー圧力は  $3.60 - 3.65 \times 10^{-5} \text{ Torr}$  となるよう調整した。試料の膜厚は

Figure 1 Schematics of the magnetic structure in anti-perovskite Mn<sub>4</sub>N.

堆積時間を変えることで制御した。さらに Mn<sub>4</sub>N 膜の酸化を防止するため、約 3 nm の SiO<sub>2</sub> キャップ層を *in-situ* で堆積した。

## 2-2. 評価方法

試料の膜厚は Cu K $\alpha$ 1 線を用いた X 線反射率 (XRR) 測定によって評価した。表面様態の観察と平坦性の評価には原子間力顕微鏡 (AFM) を用いた。結晶性は反射高速電子線回折 (RHEED) によって評価した。室温における試料の異常ホール効果 (AHE) は Van der Pauw 法 [18] で測定した。さらに、作製した Mn<sub>4</sub>N 膜の磁気構造を評価するため、KEK-PF の BL-16A にて Mn L<sub>2,3</sub> 吸収端における X 線吸収分光 (XAS) および X 線磁気円二色性測定 (XMCD) を実施した。X 線吸収量の計測には全電子収量法を用いた。測定中の磁場の大きさは Mn<sub>4</sub>N の磁化が十分に飽和する  $\pm 5$  T に設定した。X 線は 2 つのアンジュレータと電磁石を用いて 10 Hz で左右円偏光をスイッチングしながら印加した。このときの円偏光度は先行研究における測定結果から  $P \sim 90\%$  と見積もった。磁場および偏光の符号を変えて測定したデータを統合して XAS および XMCD を算出し、バックグラウンドを打ち消した。また、測定した L<sub>2,3</sub> 吸収端の XAS および XMCD から以下の磁気光学総和則 [20,21] を用いて、磁気モーメントの計算を行った。

$$\frac{m_{\text{orb}}}{n_{\text{h}}} = -\frac{4 \int_{L_3+L_2} (\mu^+ - \mu^-) dE}{3 \int_{L_3+L_2} (\mu^+ + \mu^-) dE} = -\frac{4q}{3r} \quad (1)$$

$$\frac{m_{\text{spin}} - 7m_{\text{T}}^{\theta}}{n_{\text{h}}} = -\frac{6 \int_{L_3} (\mu^+ - \mu^-) dE - 4 \int_{L_3+L_2} (\mu^+ - \mu^-) dE}{\int_{L_3+L_2} (\mu^+ + \mu^-) dE} \quad (2)$$

$$= \frac{6p - 4q}{r}$$

$m_{\text{orb}}$  と  $m_{\text{spin}}$  は測定元素の軌道およびスピン磁気モーメントである。 $n_{\text{h}}$  は測定元素の 3d 軌道のホール数を示している。 $m_{\text{T}}^{\theta}$  は 3d 軌道の異方性に起因した磁気双極子モーメントである。スピン軌道相互作用が十分に小さな 3d 磁性金属に対しては、 $m_{\text{T}}^{\theta} \propto 1 - 3 \cos^2 \theta$  [22] が成り立つ。本研究においては、X 線および磁場の入射角度を 55° (magic angle) としたため、 $m_{\text{T}}^{\theta} \sim 0$  として計算を行った。 $\mu^+$ ,  $\mu^-$  は左右円偏光に対する吸収スペクトルであり、 $\mu^+ + \mu^-$  と  $\mu^+ - \mu^-$  はそれぞれ XAS および XMCD スペクトルを表している。 $p$  は L<sub>3</sub> 吸収端の XMCD,  $q$  は L<sub>2,3</sub> 吸収端の XMCD,  $r$  は L<sub>2,3</sub> 吸収端の XAS スペクトルをエネルギー  $E$  で積分した値である。

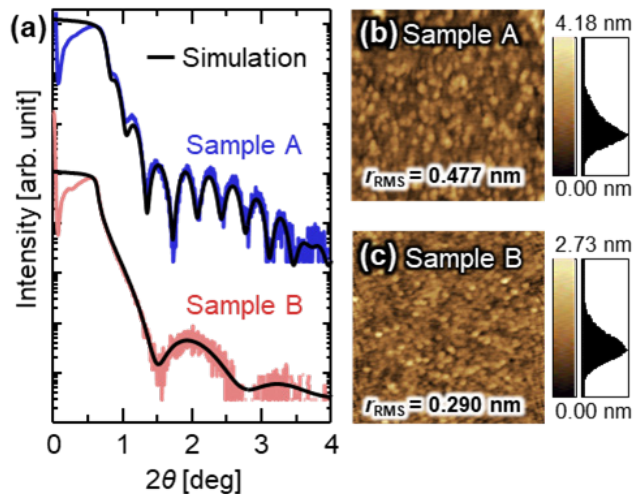
## 3. 実験結果

Fig. 2 は XRR プロファイルおよび AFM 像である。XRR プロファイルにおいては、すべての試料において試料の膜厚を反映した振動が見られた。黒線で示したフィッティングのプロファイルは概ね実験結果に一致した。このフィ

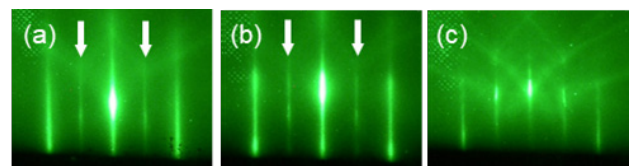
ッティング結果から算出された Sample A および B における Mn<sub>4</sub>N 層の膜厚は、それぞれ 24.7 nm および 4.2 nm であった。AFM ではすべての試料において二乗平均平方根 (RMS) 粗さが 0.5 nm 未満の平坦な表面が見られた。最も薄い Sample B においても最大粗さが膜厚を下回っており、膜となっていることを確認した。

Fig. 3 は [100] 方向から電子線を入射させて撮影した Mn<sub>4</sub>N 層の RHEED 像である。どちらの試料においても高品質な Mn<sub>4</sub>N のエピタキシャル成長を示唆する鋭いストリークパターンが得られた。図中の白矢印が示す、面心立方構造の副格子を成す Mn 原子が消滅則によって寄与しない回折線がはっきりと見えることから、窒素原子が正しく体心に配位したと考えられる。また、Sample B と SrTiO<sub>3</sub>(001) 基板の RHEED を比較すると、明らかにストリークが変化したことから、Mn<sub>4</sub>N が基板の表面を十分に覆っていたと考えられる。

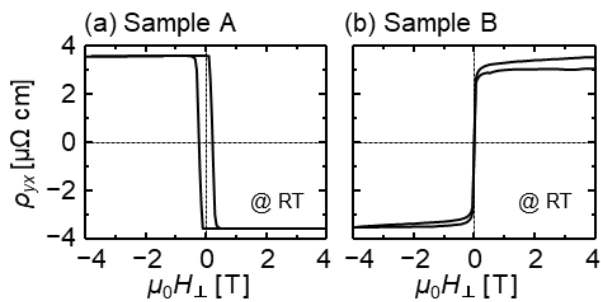
Fig. 4 は室温におけるホール抵抗率の面直方向磁場依存性である。ここで示した結果は、プロファイルの最大値と最小値の平均が原点となるようにオフセットを補正したものである。いずれの試料においても、磁化曲線を反映した AHE 由来の非線形な信号が得られた。Sample A における急峻な符号反転やゼロ磁場における高い残留率は、



**Figure 2** (a) XRR profiles of Samples A (blue) and B (red) obtained by experiment and calculation (bold black lines). (b),(c) AFM images of the sample surfaces. The scan ranges were set at 1  $\mu\text{m}$  squares.  $r_{\text{RMS}}$  is the value of the root mean square roughness.



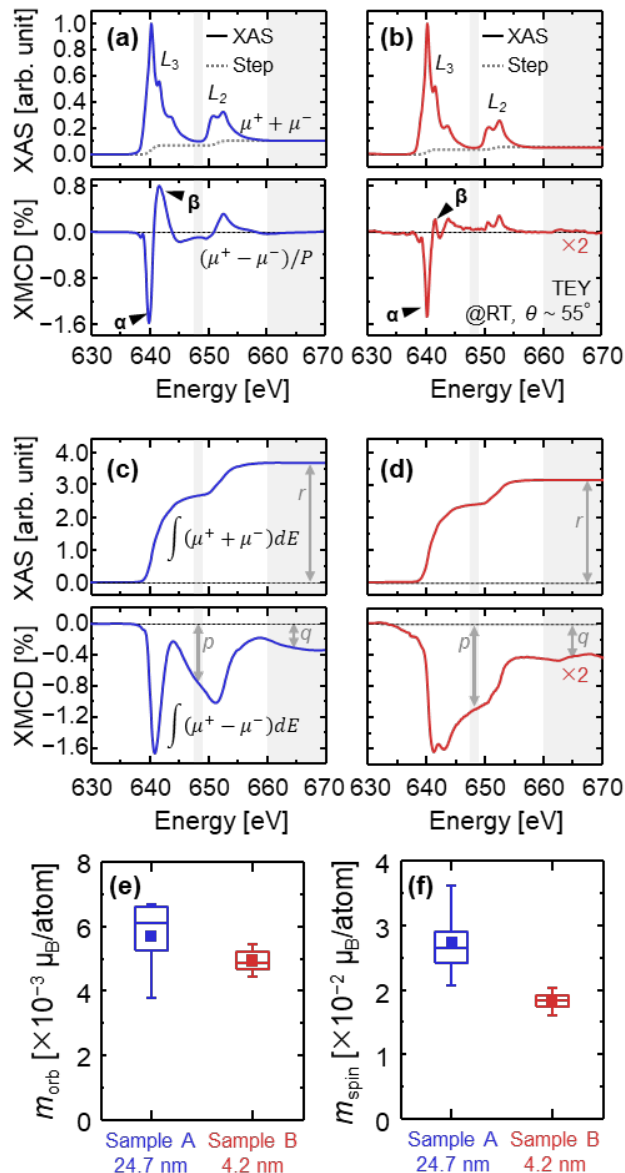
**Figure 3** RHEED images of Mn<sub>4</sub>N layers taken along SrTiO<sub>3</sub>[100] azimuth for (a) Sample A, (b) Samples B, and (c) SrTiO<sub>3</sub>(001) substrates.



**Figure 4** Anomalous Hall resistivity measured on (a) Sample A and (b) Samples B under a perpendicular magnetic field.

Mn<sub>4</sub>Nの高い結晶品質に由来するもので、先行研究の結果[10]とも一致する。一方で、Sample Bの異常ホール抵抗率は、Sample Aの結果に対して符号が反転していた。また、ゼロ磁場での異常ホール抵抗率はゼロとなっており、残留磁化の消失を示唆している。この変化はMn<sub>4</sub>Nの膜厚の違いに起因した磁気構造の変化に由来するものだと考えられる。

Fig. 5はSamples A, BのMn L<sub>2,3</sub>吸収端におけるXASおよびXMCD測定の結果である。Fig. 5(a)および5(b)に示したそれぞれのXASスペクトルには、ほとんど違いが見られなかった。これらは、過去に報告されたMn<sub>4</sub>Nベース材料と同様の結果である。Sample AのXMCDスペクトル(Fig. 5(a))においては、過去に報告されたMn<sub>4</sub>Nの結果と同様にMn<sub>4</sub>Nのフェリ磁性構造に起因したプロファイルが得られた。特にMn L<sub>3</sub>吸収端における正負の大きなピークは反平行に配列したモーメントに因るもので、Mn原子のサイトによって電子状態が僅かに異なるために、それぞれのピークがはっきりと表れている。先行研究における第一原理計算の結果[23]との比較により、図中に示した負の鋭いピークαは磁化に対して平行な磁気モーメントを持つコーナーのMn(I)の寄与、正のブロードなピークβは磁化に対して反平行な磁気モーメントを持つ面心Mn(II)の寄与が支配的なピークだと考えられる。一方で、Sample BのXMCDスペクトル(Fig. 1(b))においては、Sample Aの結果に比べてXMCD全体の強度が減衰した。特に、Mn L<sub>3</sub>吸収端においてピークβの強度がαに比べて大きく減衰していた。この結果は、磁気構造の変化を示唆していると考えられる。D. Fruchartら[15]が行った中性子散乱によるバルクMn<sub>4</sub>Nの磁気構造評価の結果においては、面心サイトのMn(II)の磁気モーメントがΓ<sub>4g</sub>型あるいはΓ<sub>5g</sub>型の非共線的な反強磁性成分のモーメントを有することが報告されている。20 nm程度のMn<sub>4</sub>N薄膜の場合には、歪みの影響により非共線的な成分は無視できるほど小さく、コリニアなフェリ磁性構造をとると考えられている。その一方で、本研究で作製したSample Bでは面心Mn(II)由来のピークβが大きく減衰したことから、Mn(II)のモーメントにおける非共線的な成分(Γ<sub>4g</sub>型またはΓ<sub>5g</sub>型)が増大し、結果的に各サイトのMn(II)に由来したXMCDが相殺されたと



**Figure 5** XAS and XMCD profiles for (a) Sample A (blue) and (b) Sample B (red). Integral of XAS and XMCD spectra for (c) Sample A (blue) and (d) Sample B (red). (e) Orbital and (f) spin magnetic moments. The box-and-whisker plots illustrate the variability of values as the parameters  $p$ ,  $q$ , and  $r$  are varied within the shaded gray region in (a)–(d). The square plots show the mean value.

考えられる。Samples A, BのXASとXMCDの積分値はそれぞれFig. 5(c)およびFig. 5(d)の通りであった。Mn原子はスピン軌道相互作用が小さくMn L<sub>3</sub>およびL<sub>2</sub>吸収端の寄与が吸収端の境界で重なるため、吸収端の境界付近ではXMCDの積分値が大きく変化していた。また、L<sub>2</sub>吸収端の高エネルギー側の積分値についても変化が見られた。そのため、灰色で示した領域で吸収端の境界およびL<sub>2</sub>吸収端の終端を変えながら、磁気光学総和則による磁気モーメントの計算を行なった。このときのMn原子のホール数は、先行研究における第一原理計算の結果[23]から $n_h = 5.4$ とした。計算によって得られたSamples A, Bの軌道磁気モーメントはFig. 5(e)、スピン磁気モーメントはFig. 5(f)の通

りである。3d 磁性金属において一般的な軌道角運動量の凍結により軌道磁気モーメントはスピン磁気モーメントに比べて非常に小さくなったことから、スピン磁気モーメントの方が  $Mn_4N$  の磁化に対して支配的だといえる。計算で得られた磁気モーメントが、他の測定結果で得られる磁化の値 [24] と比較して小さい理由については、Mn 原子の小さなスピン軌道相互作用に起因した磁気モーメントの過小評価 [25] やキャップ層への Mn 原子の拡散が原因だと考えられる。各試料のスピン磁気モーメントを比較すると、Sample B の磁気モーメントの方が有意に小さいことが Fig. 5(f) から分かる。この原因としては、超薄膜化による磁気構造の変化とそれに伴うネール温度の低下が考えられる。

#### 4. まとめ

我々は  $Mn_4N$  と格子不整合の  $SrTiO_3(001)$  基板上で平坦な  $Mn_4N$  超薄膜のエピタキシャル成長に成功した。さらに室温における膜厚に依存した  $Mn_4N$  の異常ホール抵抗率の符号反転を実証した。室温での XMCD 測定では、4.2 nm の  $Mn_4N$  薄膜と 24.7 nm のフェリ磁性  $Mn_4N$  で異なるプロファイルが得られ、膜厚に依存して磁気構造の変化したことが分かった。特に超薄膜の XMCD では、 $L_3$  吸収端における面心 Mn(II) 由来のピーク  $\beta$  が大きく減衰したことから、Mn(II) がノンコリニアな磁気構造を構成していると考えられる。また、超薄膜化によるスピン磁気モーメントの低下は、磁気構造の変化やそれに伴うネール温度の低下を示唆していると考えられる。

#### 謝辞

本研究は科研費 JP19KK0104 および JP21H04548 の助成を受けたものである。XAS・XMCD 測定は、PF 共同利用実験課題 No. 2022G036 で行われた。AHE 測定については筑波大学低温部門古谷野有准教授のご助力を賜った。

#### 引用文献

- [1] S. S. P. Parkin, M. Hayashi, and L. Thomas, *Science* **320**, 190 (2008).
- [2] D. Kumar, T. Jin, R. Sbiaa, M. Kläui, S. Bedanta, S. Fukami, D. Ravelosona, S. H. Yang, X. Liu, and S. N. Piramanayagam, *Phys. Rep.* **958**, 1 (2022).
- [3] D. A. Allwood, G. Xiong, C. C. Faulkner, D. Atkinson, D. Petit, and R. P. Cowburn, *Science* **309**, 1688 (2005).
- [4] Z. Luo, A. Hrabec, T. P. Dao, G. Sala, S. Finizio, J. Feng, S. Mayr, J. Raabe, P. Gambardella, and L. J. Heyderman, *Nature* **579**, 214 (2020).
- [5] A. Vaysset, O. Zografos, M. Manfrini, D. Mocuta, and I. P. Radu, *AIP Adv.* **8**, 055920 (2018).
- [6] A. Vaysset, M. Manfrini, D. E. Nikonov, S. Manipatruni, I. A. Young, G. Pourtois, I. P. Radu, and A. Thean, *AIP Adv.* **6**, 065304 (2016).
- [7] J. Chureemart, S. Sampan-a-pai, S. Boonchui, R. W. Chantrell, and P. Chureemart, *J. Magn. Magn. Mater.* **529**, 167838 (2021).
- [8] A. Manchon, J. Železný, I. M. Miron, T. Jungwirth, J. Sinova, A. Thiaville, K. Garello, and P. Gambardella, *Rev. Mod. Phys.* **91**, 035004 (2019).
- [9] H. A. Zhou, T. Xu, H. Bai, and W. Jiang, *J. Phys. Soc. Jpn.* **90**, 081006 (2021).
- [10] T. Suemasu, L. Vila, and J.-P. Attané, *J. Phys. Soc. Jpn.* **90**, 081010 (2021).
- [11] J. M. D. Coey, D. Givord, and D. Fruchart, *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **11**, 055002 (2022).
- [12] S. Isogami and Y. K. Takahashi, *Adv. Electron. Mater.* **9**, 2200515 (2023).
- [13] Z. Zhang and W. Mi, *J. Phys. D* **55**, 013001 (2021).
- [14] S. Isogami, K. Masuda, and Y. Miura, *Phys. Rev. Mater.* **4**, 014406 (2020).
- [15] D. Fruchart, D. Givord, P. Convert, P. l'Heritier, and J. P. Senateur, *J. Phys. F* **9**, 2431 (1979).
- [16] T. Gushi, M. Jovičević Klug, J. Peña Garcia, S. Ghosh, J.-P. Attané, H. Okuno, O. Fruchart, J. Vogel, T. Suemasu, S. Pizzini, and L. Vila, *Nano Lett.* **19**, 8716 (2019).
- [17] M. Kawasaki, K. Takahashi, T. Maeda, R. Tsuchiya, M. Shinohara, O. Ishiyama, T. Yonezawa, M. Yoshimoto, and H. Koinuma, *Science* **266**, 1540 (1994).
- [18] L. J. van der Pauw, *Philips Res. Rep.* **13**, 1 (1958).
- [19] K. Amemiya, M. Sakamaki, T. Koide, K. Ito, K. Tsuchiya, K. Harada, T. Aoto, T. Shioya, T. Obina, S. Yamamoto, and Y. Kobayashi, *J. Phys.: Conf. Ser.* **425**, 152015 (2013).
- [20] B. T. Thole, P. Carra, F. Sette, and G. van der Laan, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 1943 (1992).
- [21] P. Carra, B. T. Thole, M. Altarelli, and X. Wang, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 694 (1993).
- [22] J. Stöhr and H. König, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 3748 (1995).
- [23] K. Ito, Y. Yasutomi, S. Zhu, M. Nurmamat, M. Tahara, K. Toko, R. Akiyama, Y. Takeda, Y. Saitoh, T. Oguchi, A. Kimura, and T. Suemasu, *Phys. Rev. B* **101**, 104401 (2020).
- [24] R. Zhang, Y. He, D. Fruchart, J.M.D. Coey, Z. Gercsi, *Acta Mater.* **234**, 118021 (2022).
- [25] E. Goering, *Philos. Mag.* **85**, 2895 (2005).

(原稿受付：2024年5月7日)

#### 著者紹介

安田智裕 Tomohiro YASUDA



筑波大学 博士後期課程2年  
〒305-8573 茨城県つくば市天王台 1-1-1  
e-mail: ytrp108@gmail.com  
略歴：筑波大学大学院応用理工学学位プログラム博士後期課程 在籍，日本学術振興会特別研究員 (DC2)

最近の研究：逆ペロブスカイト型 Mn 窒化物の物性研究。

雨宮健太 Kenta AMEMIYA



物質構造科学研究所 教授  
〒 305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1  
e-mail: kenta.amemiya@kek.jp  
略歴：2000 年 東京大学大学院理学系研究科 博士（理学）取得。2012 年より高エネルギー加速器研究機構物質構造科学

研究所・教授。

最近の研究：軟 X 線吸収分光を用いた化学状態・磁性の深さ分解分析。

趣味：楽器演奏

末益崇 Takashi SUEMASU



筑波大学 数理物質系 教授  
〒 305-8573 茨城県つくば市天王台 1-1-1  
e-mail: suemasu.takashi.gu@u.tsukuba.ac.jp  
略歴：1996 年東京工業大学大学院理工学研究科 博士課程修了。2010 年より筑波大学数理物質系・教授。2022 年 4 月

より，JSPS 学術システム研究センター専門研究員（工学系科学）。

最近の研究：シリサイド半導体薄膜の結晶成長と評価・デバイス応用，3d 遷移金属窒化物薄膜の物性研究。

趣味：水泳と息抜きのゴルフ